

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

(57)[Claim(s)]

[Claim 1]

It is the rare earth permanent magnet provided with a magnet element assembly containing a rare earth element and a protective film provided in this magnet element assembly, Said protective film laminates a p type semiconductor layer and a n type semiconductor layer sequentially from [ this ] said magnet element assembly side, and has them, Said p type semiconductor layer is constituted by chrome oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), cobalt oxide

( $\text{CoO}$ ), nickel oxide ( $\text{NiO}$ ), or copper oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ),

Said n type semiconductor layer Silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ), an aluminum oxide

( $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ ), Tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ), lead oxide ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ), bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), Titanium

oxide ( $\text{TiO}_2$ ), vanadium oxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), Iron oxide ( $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}_2$ ) and cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), A

zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ), zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ ), niobium oxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), Molybdenum oxide

( $\text{MoO}_3$ ), oxidation hafnium ( $\text{HfO}_2$ ), Tantalum oxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), tungstic oxide

( $\text{WO}_3$ ), Magnesium oxide ( $\text{MgO}$ ), a calcium oxide ( $\text{CaO}$ ), strontium oxide ( $\text{SrO}$ ), It is

constituted by barium oxide ( $\text{BaO}$ ), a lanthanum trioxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), silicon oxynitride ( $\text{SiO}_x\text{N}_{1-x}$ )

( $0 < x < 1$ ), or silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

A rare earth permanent magnet characterized by things.

[Claim 2]

The rare earth permanent magnet according to claim 1, wherein said p type semiconductor layer and said n type semiconductor layer are constituted by a noncrystalline semiconductor, respectively.

[Claim 3]

The rare earth permanent magnet according to claim 1 or 2, wherein thickness of said protective film is less than 5 micrometers.

[Claim 4]

Said p type semiconductor layer is constituted by chrome oxide,

Said n type semiconductor layer is constituted by titanium oxide.

The rare earth permanent magnet according to any one of claims 1 to 3 characterized by things.

[Claim 5]

A process of forming a protective film which has a p type semiconductor layer and a n type semiconductor layer sequentially from the magnet element assembly side by a chemical-vapor-deposition method is included in a magnet element assembly containing a rare earth element,

Said p type semiconductor layer is constituted by chrome oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), cobalt oxide ( $\text{CoO}$ ), nickel oxide ( $\text{NiO}$ ), or copper oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ),

Said n type semiconductor layer Silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ), an aluminum oxide ( $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ ), Tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ), lead oxide ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ), bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), Titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ), vanadium oxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), Iron oxide ( $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}_2$ ) and cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), A zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ), zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ ), niobium oxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), Molybdenum oxide ( $\text{MoO}_3$ ), oxidation hafnium ( $\text{HfO}_2$ ), Tantalum oxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), tungstic oxide ( $\text{WO}_3$ ), Magnesium oxide ( $\text{MgO}$ ), a calcium oxide ( $\text{CaO}$ ), strontium oxide ( $\text{SrO}$ ), It is constituted by barium oxide ( $\text{BaO}$ ), a lanthanum trioxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), silicon oxynitride ( $\text{SiO}_x\text{N}_{1-x}$ ) ( $0 < x < 1$ ), or silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

A manufacturing method of a rare earth permanent magnet characterized by things.

[Claim 6]

A manufacturing method of the rare earth permanent magnet according to claim 5 using an alkoxide for a raw material at the time of forming said p type semiconductor layer and said n type semiconductor layer.

[Claim 7]

Said p type semiconductor layer is constituted by chrome oxide,

Said n type semiconductor layer is constituted by titanium oxide.

A manufacturing method of the rare earth permanent magnet according to claim 5 or 6 characterized by things.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to a rare earth permanent magnet which has a magnet element assembly containing a rare earth element and the protective film provided in this magnet element assembly, and a manufacturing method for the same.

[Background of the Invention]

[0002]

As a rare earth permanent magnet, the Sm-Co<sub>5</sub> system, the Sm<sub>2</sub>-Co<sub>17</sub> system, the Sm-Fe-N system, or the R-Fe-B system (R expresses a rare earth element) is known, and it is used as a highly efficient permanent magnet, for example. Among these, as a rare earth element, a R-Fe-B system exists more abundantly than samarium (Sm), and neodymium (Nd) whose price is comparatively cheap is mainly used for it.

In addition to the cheap thing, iron (Fe) attracts attention especially from having a Sm-Co system etc. and the magnetic performance more than equivalent.

[0003]

However, since this R-Fe-B system rare earth permanent magnet contains the rare earth element and iron which oxidize easily as the main ingredients, corrosion resistance is comparatively low and degradation, dispersion, etc. of performance have been a technical problem.

[0004]

Forming in the surface the protective film which consists of oxidation-resistant metal etc. for the purpose of improving the corrosion-resistant lowness of such a rare earth permanent magnet is proposed (for example, refer to the patent documents 1 thru/or patent documents 7.).

[Patent documents 1] JP,60-54406,A

[Patent documents 2] JP,60-63901,A

[Patent documents 3] JP,60-63902,A

[Patent documents 4] JP,61-13453,A

[Patent documents 5] JP,61-166115,A

[Patent documents 6] JP,61-166116,A

[Patent documents 7] JP,61-270308,A

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0005]

However, the further improvement was called for although surely the corrosion resistance of the rare earth permanent magnet improved by these protective films. For example, the protective film of the metal or the alloy currently indicated by the patent documents 1 did not pass a neutral salt spray test, but there was a problem that it was difficult to acquire sufficient corrosion resistance.

[0006]

Mainly since the R-Fe-B system rare earth permanent magnet is constituted including the main phase, the rare earth rich phase, and the \*\*\*\*\* phase, If a protective film is formed using aqueous acids, the rare earth rich phase with it will form a main phase or a \*\*\*\*\* phase, and a local cell, and will be eluted. [ a remarkable oxidation-reduction potential and ] [ low ] Since a rare earth rich phase exists in the grain boundary of a main phase, a R-Fe-B system rare earth permanent magnet becomes like intergranular corrosion according to elution of a rare earth rich phase. Even if it is difficult to cover this corrosion portion thoroughly, for example, is electric nickel plating, not less than 10-micrometer thickness is needed. Therefore, its thinner one was desirable as it could avoid the thickness of a protective film reducing magnetic properties, but since the pinhole was produced in the protective film and sufficient corrosion resistance could not be acquired when thickness was insufficient, there was also a problem that it was difficult to make thickness thin.

[0007]

Putting in practical use is also expected to be able to mass-produce by low cost.

[0008]

This invention was made in view of this problem, and the purpose is to provide a rare earth permanent magnet which can acquire the magnetic properties which excelled and were excellent in corrosion resistance, and a manufacturing method for the same.

[Means for Solving the Problem]

[0009]

A rare earth permanent magnet by this invention is provided with a magnet element assembly containing a rare earth element and a protective film provided in this magnet element assembly, and a protective film, Laminate a p type semiconductor layer and a n type semiconductor layer sequentially from [ this ] the magnet element assembly side, have them, and a p type semiconductor layer is constituted by chrome oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), cobalt

oxide ( $\text{CoO}$ ), nickel oxide ( $\text{NiO}$ ), or copper oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), and a n type semiconductor layer, Silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ), an aluminum oxide ( $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ ), Tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ), lead oxide ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ), bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), Titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ), vanadium oxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), Iron oxide ( $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}_2$ ) and cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), A zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ), zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ ), niobium oxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), Molybdenum oxide ( $\text{MoO}_3$ ), oxidation hafnium ( $\text{HfO}_2$ ), Tantalum oxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), tungstic oxide ( $\text{WO}_3$ ), Magnesium oxide ( $\text{MgO}$ ), a calcium oxide ( $\text{CaO}$ ), strontium oxide ( $\text{SrO}$ ), It is constituted by barium oxide ( $\text{BaO}$ ), a lanthanum trioxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), silicon oxynitride ( $\text{SiO}_x\text{N}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )), or silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

[0010]

As for a p type semiconductor layer and a n type semiconductor layer, becoming, respectively is more preferred than a noncrystalline semiconductor, and, as for thickness of a protective film, it is preferred that it is less than 5 micrometers.

[0011]

In a rare earth permanent magnet by this invention, since a p type semiconductor layer and a n type semiconductor layer laminate sequentially from the magnet element assembly side and are provided, it is controlled by rectification that electrons are emitted from a magnet element assembly. Since corrosion of a magnet element assembly takes place when electrons are emitted outside and oxidize, thereby, corrosion of a magnet element assembly is controlled.

[0012]

A manufacturing method of a rare earth permanent magnet by this invention a rare earth element to an included magnet element assembly by a chemical-vapor-deposition (CVD; Chemical Vapor Deposition) method. Including a process of forming a protective film which has a p type semiconductor layer and a n type semiconductor layer sequentially from the magnet element assembly side, a p type semiconductor layer is constituted by chrome oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), cobalt oxide ( $\text{CoO}$ ), nickel oxide ( $\text{NiO}$ ), or copper oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), and a n type semiconductor layer, Silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ), an aluminum oxide ( $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ ), Tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ), lead oxide ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ), bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), Titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ), vanadium oxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), Iron oxide ( $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}_2$ ) and cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), A zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ), zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ ), niobium oxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), Molybdenum oxide ( $\text{MoO}_3$ ), oxidation hafnium ( $\text{HfO}_2$ ), Tantalum oxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), tungstic oxide ( $\text{WO}_3$ ), Magnesium oxide ( $\text{MgO}$ ), a calcium oxide ( $\text{CaO}$ ), strontium oxide ( $\text{SrO}$ ), It is constituted by barium oxide ( $\text{BaO}$ ), a lanthanum trioxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), silicon oxynitride ( $\text{SiO}_x\text{N}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )), or silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

[0013]

For example, it is preferred to use an alkoxide for a raw material at the time of forming a p

type semiconductor layer and said n type semiconductor layer.

[Effect of the Invention]

[0014]

According to the rare earth permanent magnet by this invention, laminate sequentially from [ this ] the magnet element assembly side, provide a p type semiconductor layer and a n type semiconductor layer, and a p type semiconductor layer, It is constituted by chrome oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), cobalt oxide ( $\text{CoO}$ ), nickel oxide ( $\text{NiO}$ ), or copper oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), and a n type semiconductor layer, Silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ), an aluminum oxide ( $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ ), The tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ), lead oxide ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ), Bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ), Vanadium oxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), iron oxide ( $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}_2$ ), and cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), A zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ), zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ ), niobium oxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), Molybdenum oxide ( $\text{MoO}_3$ ), oxidation hafnium ( $\text{HfO}_2$ ), Tantalum oxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), tungstic oxide ( $\text{WO}_3$ ), Magnesium oxide ( $\text{MgO}$ ), a calcium oxide ( $\text{CaO}$ ), strontium oxide ( $\text{SrO}$ ), Since it was made to be constituted by barium oxide ( $\text{BaO}$ ), a lanthanum trioxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), silicon oxynitride ( $\text{SiO}_x\text{N}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )), or silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), It can control that electrons are emitted by rectification from a magnet element assembly, and corrosion resistance can be raised. Thickness of a protective film can also be made thin and high magnetic properties can be acquired.

[0015]

Since there will be no grain boundary if a noncrystalline semiconductor constitutes a p type semiconductor layer and a n type semiconductor layer especially, respectively, homogeneity can be improved and higher corrosion resistance can be acquired. Thickness of a protective film can also be made thinner.

[0016]

Since the chemical-vapor-deposition method was used according to the manufacturing method of the rare earth permanent magnet by this invention, an easy and cheaply thin good protective film can be formed.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0017]

Hereafter, an embodiment of the invention is described in detail.

[0018]

Drawing 1 expresses the composition of the rare earth permanent magnet concerning the 1 embodiment of this invention. This rare earth permanent magnet is provided with the following.

The magnet element assembly 10 containing a rare earth element.

The protective film 20 provided in the magnet element assembly 10.

[0019]

The magnet element assembly 10 is constituted by the permanent magnet containing a transition metal element and a rare earth element. The lanthanum of yttrium (Y) and a lanthanoids, cerium (Ce) in which a rare earth element belongs to three fellows of the long period type periodic table, Praseodymium (Pr), neodymium, promethium (Pm), samarium, a europium (Eu), It is a general term of 16 elements of gadolinium (Gd), a terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), a thulium (Tm), an ytterbium (Yb), and lutetium (Lu).

[0020]

As a permanent magnet which constitutes the magnet element assembly 10, the thing containing one or more sorts of rare earth elements, iron, and boron is mentioned, for example. This magnet element assembly 10 is provided with the following.

It is a main phase of the crystal structure of a pyramidal quadratic system substantially.

Rare earth rich phase.

\*\*\*\*\* phase.

As for the particle diameter of a main phase, it is preferred that it is 100 micrometers or less. A rare earth rich phase and a \*\*\*\*\* phase are nonmagnetic phases, and mainly exist in the grain boundary of a main phase. 0.5 volume %-50 volume % The nonmagnetic phase is usually contained.

[0021]

As a rare earth element, it is preferred that at least one sort in neodymium, dysprosium, praseodymium, and a terbium is included for example.

[0022]

As for the content of a rare earth element, it is preferred that it is 8atom%-40atom%. since a crystal structure serves as the same cubic organization as alpha-iron by less than eight atom %, if high coercive force (iHc) cannot be acquired but 40 atom % is exceeded -- rare earth -- it is because a rich nonmagnetic phase will increase and a residual magnetic flux density (Br) will fall.

[0023]

As for iron content, it is preferred that it is 42atom%-90atom%. It is because a residual magnetic flux density falls that iron is less than 42 atom %, and coercive force will decline if 90 atom % is exceeded.

[0024]

As for the content of boron, it is preferred that it is 2atom%-28atom%. since it becomes that boron is less than two atom % with a rhombohedron organization, if coercive force becomes insufficient and 28 atom % is exceeded -- boron -- it is because a rich nonmagnetic phase increases, so a residual magnetic flux density will fall.

[0025]

It may be made for cobalt to replace iron [ some ]. It is because temperature characteristics can be improved without spoiling magnetic properties. In this case, when the amount of substitution of cobalt is expressed with  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ , it is preferred that x is within the limits of

0.5 or less in an atomic ratio. It is because magnetic properties will deteriorate if there are more amounts of substitution than this.

[0026]

It may be made to replace a part of boron by at least one sort in carbon (C), Lynn, sulfur, and copper. It is because improvement in productivity and low cost-ization can be attained. In this case, as for the content of these carbon, Lynn, sulfur, and copper, it is preferred that it is below the whole four atom %. It is because magnetic properties will deteriorate if more than this.

[0027]

For improvement in coercive force, the improvement in productivity, and low-cost-izing, aluminum, titanium, vanadium, chromium, manganese (Mn), One or more sorts, such as bismuth, niobium, tantalum, molybdenum, tungsten, antimony (Sb), germanium, tin, a zirconium, nickel, silicon, gallium, copper, or hafnium, may be added. In this case, as for an addition, it is preferred that below the whole ten atom % carries out with the total. It is because degradation of magnetic properties will be caused if more than this.

[0028]

In addition, oxygen, nitrogen, carbon, or calcium may contain by within the limits below the whole three atom % as inevitable impurities.

[0029]

What contains the thing containing one or more sorts of rare earth elements and cobalt or one or more sorts of rare earth elements, iron, and nitrogen as a permanent magnet which constitutes the magnet element assembly 10 is mentioned. Specifically, the thing containing samarium and cobalt, such as a  $\text{Sm-Co}_5$  system or an  $\text{Sm}_2\text{-Co}_{17}$  system (a number is an atomic ratio), or the thing containing neodymium, iron, and boron, such as a Nd-Fe-B system, is mentioned, for example.

[0030]

The protective film 20 laminates the p type semiconductor layer 21 and the n type semiconductor layer 22 sequentially from [ this ] the magnet element assembly 10 side, and has them. The p type semiconductor layer 21 and the n type semiconductor layer 22 adjoin, it is provided, and pn junction is formed in the interface. Pn junction says the junction by which the conduction type is changing from the p type to the n type rapidly (for example, \*\*\*\* Akio, Kiichi Kamimura work, "basic semiconductor engineering", Asakura Publishing, 1985, p62 reference.), and has the rectification by an energy barrier. Thereby, the protective film 20 can control that electrons are emitted from the magnet element assembly 10, and can control corrosion now.

[0031]

The whichever may be sufficient although the energy barrier said to the case where an energy barrier is formed in both a conducting zone and a valence band, and the interface of a valence band as an energy spike may arise in pn junction. An energy spike The difference of the energy gap of a p-type semiconductor and an n-type semiconductor, It



asks from the difference of electron affinity (for example, ray . JII . Milnes (A. G.Milnes) and day . El . Feucht (D. L.Feucht) work, Yoshio Sakai, Kiyoshi Takahashi, the Moriizumi \*\*\*\* joint translation, "semiconductor hetero joint" Morikita Shuppan, 1974, p5 reference.).

[0032]

As a semiconductor which constitutes the p type semiconductor layer 21 and the n type semiconductor layer 22, respectively, For example, Silicon, boron, germanium, aluminum, gallium, indium, tin, lead, bismuth, titanium, vanadium, chromium, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium, a zirconium, niobium, molybdenum, hafnium, tantalum, tungsten, What contains one sort in the group which consists of magnesium, calcium, strontium, barium, a lanthanum, Lanthanum, sulfur, arsenic, selenium, oxygen, and nitrogen, or two sorts or more as a composing element is mentioned.

[0033]

Specifically, for example Element semiconductors, such as a simple substance of silicon (Si), a simple substance of boron, or a simple substance of germanium, Compound semiconductors, such as gallium arsenide (GaAs), indium phosphorus (InP), a cadmium sulfide (CdS), zinc sulfide (ZnS), strontium sulfide (SrS), or zinc selenide (ZnSe), an oxide semiconductor, a nitride semiconductor, or an oxidation nitride semiconductor is mentioned. Among these, an element semiconductor and a compound semiconductor turn into a p-type semiconductor or an n-type semiconductor according to an impurity by adding various impurities. Generally, an oxide, a nitride, or an oxidation nitride serves as an n-type semiconductor, when a positive ion or negative ion shifts from stoichiometric composition slightly according to a Schottky defect or an Frenkel defect, negative ion is superfluous and a p-type semiconductor and a positive ion are superfluous.

[0034]

Especially, since an oxide semiconductor, a nitride semiconductor, or the oxidation nitride semiconductor can form an easy and cheaply good thin film, it is preferred, and especially its oxide semiconductor is preferred.

[0035]

As an oxide semiconductor, for example Silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ), An aluminum oxide ( $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ ), the tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ), Lead oxide ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ), bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), Titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ), vanadium oxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), Chrome oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), iron oxide ( $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}_2$ ), and cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ), Nickel oxide ( $\text{NiO}$ ), copper oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), a zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ), Zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ ), niobium oxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), Molybdenum oxide ( $\text{MoO}_3$ ), oxidation hafnium ( $\text{HfO}_2$ ), Tantalum oxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), tungstic oxide ( $\text{WO}_3$ ), Magnesium oxide ( $\text{MgO}$ ), a calcium oxide ( $\text{CaO}$ ), strontium oxide ( $\text{SrO}$ ), barium oxide ( $\text{BaO}$ ), or a lanthanum trioxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) is mentioned. The chemical formula of the oxide semiconductor shown in this specification is a thing of stoichiometric composition, and is actually shifted from this presentation slightly.

[0036]

Among these, generally  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ , or  $\text{Cu}_2\text{O}$  becomes a p-type semiconductor,  $\text{SiO}_2$  and aluminum $_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ , and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Generally  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ , and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ , or  $\text{La}_2\text{O}_3$  serves as an n-type semiconductor.

[0037]

As a nitride semiconductor, silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) is mentioned, for example. As an oxidation nitride semiconductor, oxidation silicon nitride ( $\text{SiO}_x\text{N}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )) is mentioned, for example. The chemical formula of the nitride semiconductor shown in this specification and an oxidation nitride semiconductor is also a thing of stoichiometric composition, and is actually shifted from this presentation slightly. Generally  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{SiO}_x\text{N}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) serve as an n-type semiconductor.

[0038]

Nonmetallic elements, such as metalloid element, such as various metallic elements for adjusting the characteristic and boron, or Lynn, may be added by the semiconductor which constitutes the p type semiconductor layer 21 or the n type semiconductor layer 22, respectively. The p type semiconductor layer 21 and the n type semiconductor layer 22, Although it may be made for the semiconductor of the same kind which added a different impurity, for example, the silicon which added the impurity, to constitute, respectively, it may be made for a different material of a p type oxide semiconductor and a n type oxide semiconductor like to constitute, respectively.

[0039]

As for the p type semiconductor layer 21 and the n type semiconductor layer 22, being constituted by a noncrystalline semiconductor, respectively is preferred. Since a grain boundary does not exist, homogeneity can be improved and higher corrosion resistance can be acquired, and it is because thickness can also be made thinner.

[0040]

It is preferred that it is less than 5 micrometers for example, and if the thickness of the protective film 20 is 1 micrometer or less, it is more preferred. It is because magnetic properties with the thinner higher one can be acquired.

[0041]

This rare earth permanent magnet can be manufactured by laminating the p type semiconductor layer 21 and the n type semiconductor layer 22 in order, and forming the protective film 20 on the magnet element assembly 10, for example, after forming the magnet element assembly 10.

[0042]

As for the magnet element assembly 10, it is preferred to form, for example with a sintering process as follows. First, the alloy of a desired presentation is cast and an ingot is

produced. Subsequently, coarse grinding of the obtained ingot is carried out to the particle diameter of 10 micrometers - about 800 micrometers with a stamp mill etc., and also it is pulverized to powder with a particle diameter of 0.5 micrometer - about 5 micrometers with a ball mill etc. Then, the obtained powder is preferably fabricated all over a magnetic field. In this case, it is preferred to set magnetic field intensity to 10 or more kOe, and to make compacting pressure into  $1 \text{ Mg/cm}^2$  - a  $5 \text{ Mg/cm}^2$  grade.

[0043]

The acquired Plastic solid is sintered at  $1000^\circ\text{C}$  -  $1200^\circ\text{C}$  after it for 0.5 hour - 24 hours, and it cools. As for a sintered atmosphere, it is preferred to consider it as inert gas atmospheres, such as argon (Ar) gas, or a vacuum. It is preferred after it and in an inert gas atmosphere to perform aging treatment at  $500^\circ\text{C}$  -  $900^\circ\text{C}$  for 1 hour - 5 hours. This aging treatment is good in a multiple-times line.

[0044]

When using two or more sorts of rare earth elements, it may be made to use mixtures, such as a misch metal, as a raw material. It may be made to manufacture with what is called a quenching method at the time of making it manufacture the magnet element assembly 10 by methods other than a sintering process, for example, manufacturing a bulk body magnet.

[0045]

As for the p type semiconductor layer 21 and the n type semiconductor layer 22, forming by a chemical-vapor-deposition method is preferred. It is because a good film can be easily obtained by low cost. As a chemical-vapor-deposition method, although any of a heat CVD method, plasma CVD method, a Cat-CVD method, or the other methods may be sufficient, when forming, for example with an oxide semiconductor, it is preferred to form with the ordinary pressure heat CVD method which used the alkoxide for the raw material. It is because a cheaply good film can be obtained.

[0046]

As an alkoxide used for a raw material, for example  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , germanium( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>4</sub>, aluminum( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>2</sub>, aluminum( $\text{O-i-C}_3\text{H}_7$ )<sub>3</sub>, Ga( $\text{O-i-C}_3\text{H}_7$ )<sub>3</sub>, In( $\text{O-i-C}_3\text{H}_7$ )<sub>3</sub>, Sn( $\text{O-i-C}_3\text{H}_7$ )<sub>4</sub>, Pb( $\text{O-i-C}_3\text{H}_7$ )<sub>2</sub>, Bi( $\text{O-t-C}_5\text{H}_{11}$ )<sub>3</sub>, Ti( $\text{O-i-C}_3\text{H}_7$ )<sub>4</sub>, TiO( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>2</sub>, V( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub>, VO( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>2</sub>, Cr( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>3</sub>, Fe( $\text{O-i-C}_3\text{H}_7$ )<sub>3</sub>, Co( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>3</sub>, Co( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>2</sub>, nickel( $\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7$ )<sub>3</sub>, nickel( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>2</sub>, Cu( $\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7$ )<sub>3</sub>, Cu( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>2</sub>, Zn( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>, Zn( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>2</sub>, Zr( $\text{O-i-C}_3\text{H}_7$ )<sub>4</sub>, Zr( $\text{O-t-C}_4\text{H}_9$ )<sub>4</sub>, Zr( $\text{O-n-C}_4\text{H}_9$ )<sub>4</sub>, Nb( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>5</sub>, Mo( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>5</sub>, Hf( $\text{O-i-C}_3\text{H}_7$ )<sub>4</sub>, Ta( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>5</sub>, W( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>5</sub>, Mg( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>, Ca( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>, Sr( $\text{O-i-C}_3\text{H}_7$ )<sub>2</sub>, Ba( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>, Metal alkoxides, such as La( $\text{O-i-C}_3\text{H}_7$ )<sub>3</sub>, P( $\text{OCH}_3$ )<sub>3</sub>, PO( $\text{OCH}_3$ )<sub>3</sub>, or PO( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub>, are mentioned. A raw material is chosen according to the kind of

semiconductor which forms the p type semiconductor layer 21 or the n type semiconductor layer 22.

[0047]

It may be made to form the p type semiconductor layer 21 or the n type semiconductor layer 22 with methods, for example, a sol gel process, or diffusion infiltration processes other than a chemical-vapor-deposition method. When forming the p type semiconductor layer 21 or the n type semiconductor layer 22, for example with an oxide semiconductor, after forming the film of silicon or metal by sputtering etc., air oxidation of saying [ a diffusion infiltration process ] is heated and carried out to 200 \*\* - 500 \*\*.

[0048]

It may be made to pretreat before forming the protective film 20. As pretreatment, there is activation by degreasing by alkali or degreasing by an organic solvent, the acid treatment performed following it, etc., for example.

[0049]

In this rare earth permanent magnet, since the p type semiconductor layer 21 and the n type semiconductor layer 22 laminate sequentially from the magnet element assembly 10 side and are provided, it is controlled by rectification that electrons are emitted from the magnet element assembly 10. For example, if the case where  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  constitutes the p type semiconductor layer 21, and  $\text{TiO}_2$  constitutes the n type semiconductor layer 22 is mentioned as an example and explained, The Fermi level of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  -6.7eV and conducting-zone lower end level -3.8eV, Valence-band upper bed level is -8.6eV, and since the Fermi level of  $\text{TiO}_2$  is -7.7eV, -6.2eV and conducting-zone lower end level -4.7eV and valence-band upper bed level, About 0.4-eV energy barrier is formed in a conducting zone, and a -1.8eV notch is formed in a joining interface at a valence band. Therefore, although it is easy to flow through current into the n type semiconductor layer 22 from the p type semiconductor layer 21, it is hard to flow into the p type semiconductor layer 21 from the n type semiconductor layer 22, and the electron transfer from the p type semiconductor layer 21 to the n type semiconductor layer 22 is controlled. It is controlled that electrons are emitted outside from the magnet element assembly 10 by this, and since the corrosion of the magnet element assembly 10 takes place when electrons are emitted outside and oxidize, the corrosion of the magnet element assembly 10 is controlled.

[0050]

Thus, since the protective layer 20 which laminates the p type semiconductor layer 21 and the n type semiconductor layer 22 sequentially from [ this ] the magnet element assembly 10 side, and has them was formed according to this embodiment, By rectification, it can control that electrons are emitted from the magnet element assembly 10, and corrosion resistance can be raised. Thickness of the protective film 20 can also be made thin and high magnetic properties can be acquired.

[0051]

If an oxide semiconductor constitutes the p type semiconductor layer 21 and the n type semiconductor layer 22 especially, respectively, an easy and cheaply good thin film can be formed, and improvement in the characteristic can be aimed at easily.

[0052]

If a noncrystalline semiconductor constitutes the p type semiconductor layer 21 and the n type semiconductor layer 22, respectively, a homogeneous film without a grain boundary can be formed, higher corrosion resistance can be acquired, and thickness of the protective layer 20 can also be made thinner.

[0053]

If the protective film 20 is formed by a chemical-vapor-deposition method, easy and the rare earth permanent magnet which starts low cost at this embodiment can be manufactured.

[Example]

[0054]

The concrete example of this invention is described.

[0055]

A sintered compact with the presentation of 14Nd-1Dy-7B-78Fe (a number is an atomic ratio) created with powder-metallurgy processing, After performing heat treatment of 2 hours at 600 \*\* in argon atmosphere, the size of 56x40x8 (mm) was processed, it cuted off the corners by barrel finishing processing further, and the magnet element assembly 10 was obtained. Subsequently, after alkaline degreasing liquid washed this magnet element assembly 10, the surface was activated with the nitric acid solution and it rinsed well.

[0056]

Then, with the ordinary pressure heat CVD method, the p type semiconductor layer 21 which consists of 200-nm-thick  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , and the n type semiconductor layer 22 which consists of 200-nm-thick  $\text{TiO}_2$  were laminated in this order, and the protective film 20 was formed in the surface of the magnet element assembly 10. When forming the p type semiconductor layer 21,  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  which is an alkoxide of chromium is used for a raw material,  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  heated at 150 \*\* and the water heated at 80 \*\* were supplied to the magnet element assembly 10 heated at 430 \*\* by making the nitrogen gas of  $200\text{-cm}^3/\text{min}$  into carrier gas.  $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$  heated at 170 \*\* using  $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$  which is an alkoxide of titanium in the raw material when forming the n semiconductor layer 22, The water heated at 80 \*\* was supplied to the magnet element assembly 10 heated at 200 \*\* by making the nitrogen gas of  $200\text{-cm}^3/\text{min}$  into carrier gas. This obtained the rare earth permanent magnet.

[0057]

About the produced rare earth permanent magnet, the humidification elevated-temperature examination of 100 hours in a steam atmosphere, 120 \*\*, and  $0.2 \times 10^6 \text{ Pa}$  was done, and corrosion resistance was evaluated. When appearance was inspected with the naked eye,

rusting was not seen but sufficient corrosion resistance was acquired. That is, when laminating the p type semiconductor layer 21 and the n type semiconductor layer 22 sequentially from the magnet element assembly 10 side and providing them, it turned out that the corrosion resistance excellent in about 400-nm thin thickness can be acquired.

[0058]

As mentioned above, although the embodiment and the example were given and this invention was explained, this invention is not limited to the above-mentioned embodiment and an example, and can change variously. For example, other things may be used although the above-mentioned embodiment and the example gave and explained the example concretely about the semiconductor which constitutes the p type semiconductor layer 21 and the n type semiconductor layer 22.

[0059]

Although the above-mentioned embodiment and the example explained the case where it had the magnet element assembly 10 and the protective film 20, it may have other components other than these further. For example, it may have other films between the magnet element assembly 10 and the protective film 20 or on the protective film 20.

[0060]

Although the above-mentioned embodiment and the example explained the case where the protective film 20 had the p type semiconductor layer 21 and the n type semiconductor layer 22 in order, it may have other components other than these further.

[Industrial applicability]

[0061]

The rare earth permanent magnet by this invention can be used conveniently for the motor for electromobiles, the motor for hybrid cars, the motor for robots, the motor for hard disk voice coils, the motor for optical pickups, or a spindle motor.

[Brief Description of the Drawings]

[0062]

[Drawing 1] It is a sectional view showing the composition of the rare earth permanent magnet concerning the 1 embodiment of this invention.

[Description of Notations]

[0063]

10 [ -- N type semiconductor layer. ] -- A magnet element assembly, 20 -- A protective film, 21 -- A p type semiconductor layer, 22

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[0062]

[Drawing 1]It is a sectional view showing the composition of the rare earth permanent magnet concerning the 1 embodiment of this invention.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

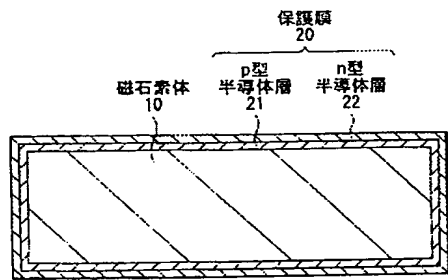
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4073881号

(P4073881)

(45) 発行日 平成20年4月9日(2008.4.9)

(24) 登録日 平成20年2月1日(2008.2.1)

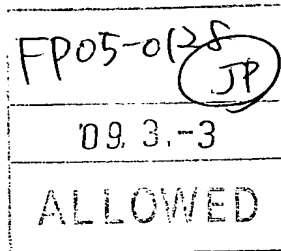
(51) Int. Cl.

F I

H O 1 F 41/02 (2006.01)  
C 2 2 C 38/00 (2006.01)H O 1 F 41/02 G  
C 2 2 C 38/00 3 O 3 D

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2004-71725 (P2004-71725)  
 (22) 出願日 平成16年3月12日 (2004.3.12)  
 (65) 公開番号 特開2005-260097 (P2005-260097A)  
 (43) 公開日 平成17年9月22日 (2005.9.22)  
 審査請求日 平成17年9月2日 (2005.9.2)



(73) 特許権者 000003067  
 T D K株式会社  
 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
 (74) 代理人 100109656  
 弁理士 三反崎 泰司  
 (74) 代理人 100098785  
 弁理士 藤島 洋一郎  
 (72) 発明者 坂本 健  
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T  
 D K株式会社内  
 (72) 発明者 師岡 久雄  
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T  
 D K株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類磁石およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

希土類元素を含む磁石素体と、この磁石素体に設けられた保護膜とを備えた希土類磁石であって、

前記保護膜は、p型半導体層と、n型半導体層とを、前記磁石素体の側からこの順に積層して有し、

前記p型半導体層は、酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、酸化コバルト ( $\text{CoO}$ )、酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ ) あるいは酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) により構成され、

前記n型半導体層は、酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、酸化鉛 ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ )、酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、酸化鉄 ( $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}_2$ )、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ )、酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ )、酸化ハフニウム ( $\text{HfO}_2$ )、酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ )、酸化ストロンチウム ( $\text{SrO}$ )、酸化バリウム ( $\text{BaO}$ )、酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、酸化窒化ケイ素 ( $\text{SiO}_x\text{N}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )) あるいは窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) により構成されている

ことを特徴とする希土類磁石。

【請求項2】

前記p型半導体層および前記n型半導体層は、非晶質半導体によりそれぞれ構成された

ことを特徴とする請求項1記載の希土類磁石。

【請求項3】

前記保護膜の厚みは、5  $\mu$ m未満であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の希土類磁石。

【請求項4】

前記p型半導体層は、酸化クロムにより構成され、

前記n型半導体層は、酸化チタンにより構成されている

ことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の希土類磁石。

【請求項5】

希土類元素を含む磁石素体に、化学気相成長法により、p型半導体層とn型半導体層とを磁石素体の側から順に有する保護膜を形成する工程を含み、

前記p型半導体層は、酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、酸化コバルト ( $\text{CoO}$ )、酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ ) あるいは酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) により構成され、

前記n型半導体層は、酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、酸化鉛 ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ )、酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、酸化鉄 ( $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}_2$ )、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ )、酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ )、酸化ハフニウム ( $\text{HfO}_2$ )、酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ )、酸化ストロンチウム ( $\text{SrO}$ )、酸化バリウム ( $\text{BaO}$ )、酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、酸窒化ケイ素 ( $\text{SiO}_x\text{N}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )) あるいは窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) により構成される

ことを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【請求項6】

前記p型半導体層および前記n型半導体層を形成する際の原料に、アルコキシドを用いることを特徴とする請求項5記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項7】

前記p型半導体層は、酸化クロムにより構成され、

前記n型半導体層は、酸化チタンにより構成される

ことを特徴とする請求項5または請求項6に記載の希土類磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、希土類元素を含む磁石素体と、この磁石素体に設けられた保護膜とを有する希土類磁石、およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

希土類磁石としては、例えば、 $\text{Sm}-\text{Co}_5$ 系、 $\text{Sm}_2-\text{Co}_{17}$ 系、 $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系、あるいは $\text{R}-\text{Fe}-\text{B}$ 系 (Rは希土類元素を表す) が知られており、高性能な永久磁石として用いられている。このうち $\text{R}-\text{Fe}-\text{B}$ 系は、希土類元素としてサマリウム (Sm) よりも豊富に存在し価格が比較的安いネオジム (Nd) を主として用いており、鉄 (Fe) も安価であることに加えて、 $\text{Sm}-\text{Co}$ 系などと同等以上の磁気性能を有することから、特に注目されている。

【0003】

ところが、この $\text{R}-\text{Fe}-\text{B}$ 系希土類磁石は、主成分として酸化され易い希土類元素と鉄とを含有するために、耐食性が比較的低く、性能の劣化およびばらつきなどが課題となっている。

【0004】

このような希土類磁石の耐食性の低さを改善することを目的として、耐酸化性の金属などよりなる保護膜を表面に形成することが提案されている (例えば、特許文献1ないし特

10

20

30

40

50

許文献 7 参照。 )。

【特許文献 1】特開昭 60-54406 号公報

【特許文献 2】特開昭 60-63901 号公報

【特許文献 3】特開昭 60-63902 号公報

【特許文献 4】特開昭 61-13453 号公報

【特許文献 5】特開昭 61-166115 号公報

【特許文献 6】特開昭 61-166116 号公報

【特許文献 7】特開昭 61-270308 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

しかしながら、これらの保護膜により希土類磁石の耐食性は確かに向上するのであるが、更なる改善が求められていた。例えば、特許文献 1 に開示されている金属または合金の保護膜は塩水噴霧試験には合格せず、十分な耐食性を得ることが難しいという問題があった。

【0006】

また、R-Fe-B 系希土類磁石は、主として、主相と、希土類リッチ相と、ホウ素リッチ相とを含んで構成されているので、保護膜を例えば酸性水溶液を用いて形成すると、酸化還元電位が著しく低い希土類リッチ相は、主相あるいはホウ素リッチ相と局部電池を形成して溶出してしまう。希土類リッチ相は主相の粒界に存在するので、希土類リッチ相の溶出により R-Fe-B 系希土類磁石は粒界腐食のようになる。この腐食部分を完全に覆うことは難しく、例えば電気ニッケルめっきであっても  $10\mu\text{m}$  以上の膜厚が必要となる。よって、保護膜の膜厚は磁気特性を低下させないようにできるだけ薄い方が望ましいのであるが、膜厚が不十分だと保護膜にピンホールを生じ、十分な耐食性を得ることができないので、膜厚を薄くすることが難しいという問題もあった。

20

【0007】

更に、実用化するには低コストで大量生産が可能であることも望まれる。

【0008】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、耐食性に優れかつ優れた磁気特性を得ることができる希土類磁石およびその製造方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明による希土類磁石は、希土類元素を含む磁石素体と、この磁石素体に設けられた保護膜とを備えたものであって、保護膜は、p 型半導体層と、n 型半導体層とを、磁石素体の側からこの順に積層して有し、p 型半導体層は、酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、酸化コバルト ( $\text{CoO}$ )、酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ ) あるいは酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) により構成され、n 型半導体層は、酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、酸化鉛 ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ )、酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、酸化鉄 ( $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}_2$ )、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ )、酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ )、酸化ハフニウム ( $\text{HfO}_2$ )、酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ )、酸化ストロンチウム ( $\text{SrO}$ )、酸化バリウム ( $\text{BaO}$ )、酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、酸窒化ケイ素 ( $\text{SiO}_x\text{N}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )) あるいは窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) により構成されているものである。

40

【0010】

なお、p 型半導体層および n 型半導体層は非晶質半導体よりそれぞれなることが好ましく、保護膜の厚みは  $5\mu\text{m}$  未満であることが好ましい。

【0011】

本発明による希土類磁石では、p 型半導体層と n 型半導体層とが磁石素体の側から順に

50

積層して設けられているので、整流作用により、磁石素体から電子が放出されることが抑制される。磁石素体の腐食は電子が外部に放出されて酸化されることにより起こるので、これにより磁石素体の腐食が抑制される。

#### 【0012】

本発明による希土類磁石の製造方法は、希土類元素を含む磁石素体に、化学気相成長（CVD；Chemical Vapor Deposition）法により、p型半導体層とn型半導体層とを磁石素体の側から順に有する保護膜を形成する工程を含み、p型半導体層は、酸化クロム（ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ）、酸化コバルト（ $\text{CoO}$ ）、酸化ニッケル（ $\text{NiO}$ ）あるいは酸化銅（ $\text{Cu}_2\text{O}$ ）により構成され、n型半導体層は、酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）、酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）、酸化鉛（ $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ ）、酸化ビスマス（ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ）、酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）、酸化バナジウム（ $\text{V}_2\text{O}_5$ ）、酸化鉄（ $\text{FeO}$ 、 $\text{FeO}_2$ ）、酸化コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ）、酸化亜鉛（ $\text{ZnO}$ ）、酸化ジルコニウム（ $\text{ZrO}_2$ ）、酸化ニオブ（ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ）、酸化モリブデン（ $\text{MoO}_3$ ）、酸化ハフニウム（ $\text{HfO}_2$ ）、酸化タンタル（ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ）、酸化タングステン（ $\text{WO}_3$ ）、酸化マグネシウム（ $\text{MgO}$ ）、酸化カルシウム（ $\text{CaO}$ ）、酸化ストロンチウム（ $\text{SrO}$ ）、酸化バリウム（ $\text{BaO}$ ）、酸化ランタン（ $\text{La}_2\text{O}_3$ ）、酸化窒化ケイ素（ $\text{SiO}_x\text{N}_{1-x}$ （ $0 < x < 1$ ））あるいは窒化ケイ素（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）により構成されるものである。

10

#### 【0013】

例えば、p型半導体層および前記n型半導体層を形成する際の原料には、アルコキシドを用いることが好ましい。

20

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

本発明による希土類磁石によれば、p型半導体層とn型半導体層とを磁石素体の側からこの順に積層して設け、p型半導体層は、酸化クロム（ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ）、酸化コバルト（ $\text{CoO}$ ）、酸化ニッケル（ $\text{NiO}$ ）あるいは酸化銅（ $\text{Cu}_2\text{O}$ ）により構成され、n型半導体層は、酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）、酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）、酸化鉛（ $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ ）、酸化ビスマス（ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ）、酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）、酸化バナジウム（ $\text{V}_2\text{O}_5$ ）、酸化鉄（ $\text{FeO}$ 、 $\text{FeO}_2$ ）、酸化コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ）、酸化亜鉛（ $\text{ZnO}$ ）、酸化ジルコニウム（ $\text{ZrO}_2$ ）、酸化ニオブ（ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ）、酸化モリブデン（ $\text{MoO}_3$ ）、酸化ハフニウム（ $\text{HfO}_2$ ）、酸化タンタル（ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ）、酸化タングステン（ $\text{WO}_3$ ）、酸化マグネシウム（ $\text{MgO}$ ）、酸化カルシウム（ $\text{CaO}$ ）、酸化ストロンチウム（ $\text{SrO}$ ）、酸化バリウム（ $\text{BaO}$ ）、酸化ランタン（ $\text{La}_2\text{O}_3$ ）、酸化窒化ケイ素（ $\text{SiO}_x\text{N}_{1-x}$ （ $0 < x < 1$ ））あるいは窒化ケイ素（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）により構成されるようにしたので、整流作用により磁石素体から電子が放出されることを抑制することができ、耐食性を向上させることができる。また、保護膜の厚みを薄くすることもでき、高い磁気特性を得ることができる。

30

#### 【0015】

特に、p型半導体層およびn型半導体層を非晶質半導体によりそれぞれ構成するようにすれば、粒界がないので、均質性を高めることができ、より高い耐食性を得ることができる。また、保護膜の厚みもより薄くすることができる。

40

#### 【0016】

本発明による希土類磁石の製造方法によれば、化学気相成長法を用いるようにしたので、容易かつ安価に、薄く良好な保護膜を形成することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0017】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

#### 【0018】

図1は本発明の一実施の形態に係る希土類磁石の構成を表すものである。この希土類磁石は、希土類元素を含む磁石素体10と、磁石素体10に設けられた保護膜20とを有している。

50

## 【0019】

磁石素体10は、遷移金属元素と希土類元素とを含む永久磁石により構成されている。希土類元素というのは、長周期型周期表の3族に属するイットリウム（Y）およびランタノイドのランタン、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム、プロメチウム（Pm）、サマリウム、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）の16元素の総称である。

## 【0020】

磁石素体10を構成する永久磁石としては、例えば、1種以上の希土類元素と、鉄と、ホウ素とを含有するものが挙げられる。この磁石素体10は、実質的に正方晶系の結晶構造の主相と、希土類リッチ相と、ホウ素リッチ相とを有している。主相の粒径は100μm以下であることが好ましい。希土類リッチ相およびホウ素リッチ相は非磁性相であり、主に主相の粒界に存在している。非磁性相は、通常、0.5体積%～50体積%含まれている。

10

## 【0021】

希土類元素としては、例えば、ネオジウム、ジスプロシウム、プラセオジウム、およびテルビウムのうち少なくとも1種を含むことが好ましい。

## 【0022】

希土類元素の含有量は8原子%～40原子%であることが好ましい。8原子%未満では、結晶構造がα-鉄と同一の立方晶組織となるので、高い保磁力（iHc）を得ることができず、40原子%を超えると、希土類リッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度（Br）が低下してしまうからである。

20

## 【0023】

鉄の含有量は42原子%～90原子%であることが好ましい。鉄が42原子%未満であると残留磁束密度が低下してしまい、90原子%を超えると保磁力が低下してしまうからである。

## 【0024】

ホウ素の含有量は2原子%～28原子%であることが好ましい。ホウ素が2原子%未満であると菱面体組織となるので保磁力が不十分となり、28原子%を超えるとホウ素リッチな非磁性相が多くなるので残留磁束密度が低下してしまうからである。

30

## 【0025】

なお、鉄の一部をコバルトで置換するようにしてもよい。磁気特性を損なうことなく温度特性を改善することができるからである。この場合、コバルトの置換量は、 $Fe_{1-x}Co_x$  で表すと原子比でxが0.5以下の範囲内であることが好ましい。これよりも置換量が多いと磁気特性が劣化してしまうからである。

## 【0026】

また、ホウ素の一部を炭素（C）、リン、硫黄、および銅のうちの少なくとも1種で置換するようにしてもよい。生産性の向上および低コスト化を図ることができるからである。この場合、これら炭素、リン、硫黄および銅の含有量は、全体の4原子%以下であることが好ましい。これよりも多いと磁気特性が劣化してしまうからである。

40

## 【0027】

更に、保磁力の向上、生産性の向上、および低コスト化のために、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン（Mn）、ビスマス、ニオブ、タンタル、モリブデン、タングステン、アンチモン（Sb）、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、ニッケル、ケイ素、ガリウム、銅あるいはハフニウム等の1種以上を添加してもよい。この場合、添加量は総計で全体の10原子%以下とすることが好ましい。これよりも多いと磁気特性の劣化を招いてしまうからである。

## 【0028】

加えて、不可避免の不純物として、酸素、窒素、炭素あるいはカルシウム等が全体の3原子%以下の範囲内で含有されていてもよい。

50

## 【0029】

磁石素体10を構成する永久磁石としては、また例えば、1種以上の希土類元素と、コバルトとを含有するもの、あるいは1種以上の希土類元素と、鉄と、窒素とを含有するものも挙げられる。具体的には、例えば、 $\text{Sm}-\text{Co}_5$ 系あるいは $\text{Sm}_2-\text{Co}_{17}$ 系（数字は原子比）などのサマリウムとコバルトとを含むものや、または、 $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系などのネオジムと鉄とホウ素とを含むものが挙げられる。

## 【0030】

保護膜20は、p型半導体層21と、n型半導体層22とを、磁石素体10の側からこの順に積層して有している。p型半導体層21とn型半導体層22とは隣接して設けられており、界面にはpn接合が形成されている。pn接合は伝導型がp型からn型に急激に変化している接合を言い（例えば、国岡昭夫、上村喜一著、「基礎半導体工学」、朝倉書店、1985年、p62参照。）、エネルギー障壁による整流作用を有している。これにより保護膜20は、磁石素体10から電子が放出されることを抑制し、腐食を抑制することができるようになっている。

10

## 【0031】

pn接合には、伝導帯と価電子帯との両方にエネルギー障壁が形成される場合と、価電子帯の界面にエネルギースパイクといわれるエネルギー障壁が生じる場合とがあるが、そのどちらでもよい。エネルギースパイクは、p型半導体とn型半導体とのエネルギーギャップの差と、電子親和力の差とから求められる（例えば、エイ・ジイ・ミルネス（A. G. Milnes）、デイ・エル・フォイヒト（D. L. Feucht）著、酒井善雄、高橋清、森泉豊栄共訳、「半導体ヘテロ結合」森北出版、1974年、p5参照。）。

20

## 【0032】

p型半導体層21およびn型半導体層22をそれぞれ構成する半導体としては、例えば、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スズ、鉛、ビスマス、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ハフニウム、タンタル、タングステン、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン、リン、硫黄、ヒ素、セレン、酸素および窒素からなる群のうちの1種または2種以上を構成元素として含むものが挙げられる。

## 【0033】

具体的には、例えば、シリコン（Si）の単体、ホウ素の単体、あるいはゲルマニウムの単体などの単体半導体、ガリウムヒ素（GaAs）、インジウムリン（InP）、硫化カドミウム（CdS）、硫化亜鉛（ZnS）、硫化ストロンチウム（SrS）、あるいはセレン化亜鉛（ZnSe）などの化合物半導体、酸化物半導体、窒化物半導体、または酸化窒化物半導体が挙げられる。このうち単体半導体および化合物半導体は、各種不純物が添加されることにより不純物に応じてp型半導体またはn型半導体となる。酸化物、窒化物、または酸化窒化物は、一般に、ショットキー欠陥あるいはフレンケル欠陥などにより陽イオンまたは陰イオンが化学量論組成からわずかにずれることにより、陰イオン過剰の場合にはp型半導体、陽イオン過剰の場合にはn型半導体となる。

30

## 【0034】

中でも、酸化物半導体、窒化物半導体、または酸化窒化物半導体は、容易かつ安価に良好な薄膜を形成することができるので好ましく、特に酸化物半導体が好ましい。

40

## 【0035】

酸化物半導体としては、例えば、酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）、酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）、酸化鉛（ $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ ）、酸化ビスマス（ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ）、酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）、酸化バナジウム（ $\text{V}_2\text{O}_5$ ）、酸化クロム（ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ）、酸化鉄（ $\text{FeO}$ 、 $\text{FeO}_2$ ）、酸化コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoO}$ ）、酸化ニッケル（ $\text{NiO}$ ）、酸化銅（ $\text{Cu}_2\text{O}$ ）、酸化亜鉛（ $\text{ZnO}$ ）、酸化ジルコニウム（ $\text{ZrO}_2$ ）、酸化ニオブ（ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ）、酸化モリブデン（ $\text{MoO}_3$ ）、酸化ハフニウム（ $\text{HfO}_2$ ）、酸化タンタル（ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ）、酸化タングステン（ $\text{WO}_3$ ）、酸化マグネシウム（M

50

g O), 酸化カルシウム (Ca O), 酸化ストロンチウム (Sr O), 酸化バリウム (Ba O), あるいは酸化ランタン ( $\text{La}_2 \text{O}_3$ ) が挙げられる。なお、本明細書において示す酸化物半導体の化学式は化学量論組成のものであり、実際にはこの組成からわずかにずれている。

#### 【0036】

このうち、 $\text{Cr}_2 \text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、あるいは $\text{Cu}_2 \text{O}$ などは一般に p 型半導体となり、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2 \text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Bi}_2 \text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2 \text{O}_5$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{FeO}_2$ 、 $\text{Co}_3 \text{O}_4$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Nb}_2 \text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ta}_2 \text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、あるいは $\text{La}_2 \text{O}_3$ などは一般に n 型半導体となる。

10

#### 【0037】

また、窒化物半導体としては、例えば窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3 \text{N}_4$ ) が挙げられる。酸化窒化物半導体としては、例えば酸化窒化ケイ素 ( $\text{SiO}_x \text{N}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )) が挙げられる。なお、本明細書において示す窒化物半導体および酸化窒化物半導体の化学式も化学量論組成のものであり、実際にはこの組成からわずかにずれている。また、 $\text{Si}_3 \text{N}_4$  および  $\text{SiO}_x \text{N}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) は一般に n 型半導体となる。

#### 【0038】

p 型半導体層 21 または n 型半導体層 22 をそれぞれ構成する半導体には、また、特性を調整するための各種金属元素、ホウ素などの半金属元素、またはリンなどの非金属元素が添加されていてもよい。また、p 型半導体層 21 と n 型半導体層 22 とは、異なる不純物を添加した同種の半導体、例えば不純物を添加したシリコンによりそれぞれ構成するようにしてもよいが、p 型の酸化物半導体と n 型の酸化物半導体とのように異なる材料によりそれぞれ構成するようにしてもよい。

20

#### 【0039】

更に、p 型半導体層 21 および n 型半導体層 22 は、非晶質半導体によりそれぞれ構成されることが好ましい。粒界が存在しないので、均質性を高めることができ、より高い耐食性を得ることができると共に、膜厚もより薄くすることができるからである。

#### 【0040】

保護膜 20 の厚みは、例えば、 $5 \mu\text{m}$  未満であることが好ましく、 $1 \mu\text{m}$  以下であればより好ましい。薄い方がより高い磁気特性を得ることができるからである。

30

#### 【0041】

この希土類磁石は、例えば、磁石素体 10 を形成したのち、磁石素体 10 の上に、p 型半導体層 21 と n 型半導体層 22 とを順に積層して保護膜 20 を形成することにより製造することができる。

#### 【0042】

磁石素体 10 は、例えば次のようにして焼結法により形成することが好ましい。まず、所望の組成の合金を鑄造し、インゴットを作製する。次いで、得られたインゴットを、スタンプミル等により粒径  $10 \mu\text{m} \sim 800 \mu\text{m}$  程度に粗粉碎し、更にボールミル等により粒径  $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$  程度の粉末に微粉碎する。続いて、得られた粉末を、好ましくは磁場中において成形する。この場合、磁場強度は  $10 \text{kOe}$  以上、成形圧力は  $1 \text{Mg/cm}^2 \sim 5 \text{Mg/cm}^2$  程度とすることが好ましい。

40

#### 【0043】

そののち、得られた成形体を、 $1000^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$  で  $0.5$  時間  $\sim 24$  時間焼結し、冷却する。焼結雰囲気は、アルゴン (Ar) ガス等の不活性ガス雰囲気または真空とすることが好ましい。更にそののち、不活性ガス雰囲気中で、 $500^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  にて  $1$  時間  $\sim 5$  時間時効処理を行うことが好ましい。この時効処理は複数回行ってもよい。

#### 【0044】

なお、2 種以上の希土類元素を用いる場合には、原料としてミッシュメタル等の混合物を用いるようにしてもよい。また、磁石素体 10 を焼結法以外の方法により製造するようにしてもよく、例えばバルク体磁石を製造する際のいわゆる急冷法により製造するように

50

してもよい。

#### 【0045】

p型半導体層21およびn型半導体層22は、化学気相成長法により形成することが好ましい。簡単に低コストで良質の膜を得ることができるからである。化学気相成長法としては、熱CVD法、プラズマCVD法、Cat-CVD法、あるいはその他の方法のいずれでもよいが、例えば酸化物半導体により形成する場合には、原料にアルコキシドを用いた常圧熱CVD法により形成することが好ましい。安価に良質な膜を得ることができるからである。

#### 【0046】

原料に用いるアルコキシドとしては、例えば、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{In}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{Bi}(\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{TiO}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{V}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VO}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O}-t-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Hf}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{La}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ 、あるいは $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ などの金属アルコキシドが挙げられる。原料はp型半導体層21またはn型半導体層22を形成する半導体の種類に応じて選択する。

#### 【0047】

また、p型半導体層21またはn型半導体層22を化学気相成長法以外の方法、例えばゾルゲル法、または拡散浸透法により形成するようにしてもよい。拡散浸透法というのは、例えば酸化物半導体によりp型半導体層21またはn型半導体層22を形成する場合に、スパッタリングなどによりシリコンあるいは金属の膜を形成したのち200℃～500℃に加熱して空気酸化させるものである。

#### 【0048】

なお、保護膜20を形成する前に、前処理を行うようにしてもよい。前処理としては、例えば、アルカリによる脱脂あるいは有機溶剤による脱脂、およびそれに続いて行われる酸処理等による活性化がある。

#### 【0049】

この希土類磁石では、p型半導体層21とn型半導体層22とが磁石素体10の側から順に積層して設けられているので、整流作用により、磁石素体10から電子が放出されることが抑制される。例えば、p型半導体層21を $\text{Cr}_2\text{O}_3$ により構成し、n型半導体層22を $\text{TiO}_2$ により構成する場合を例に挙げて説明すれば、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ のフェルミ準位は-6.7 eV、伝導帯下端準位は-3.8 eV、価電子帯上端準位は-8.6 eVであり、 $\text{TiO}_2$ のフェルミ準位は-6.2 eV、伝導帯下端準位は-4.7 eV、価電子帯上端準位は-7.7 eVであるので、接合界面には伝導帯に約0.4 eVのエネルギー障壁が、価電子帯に-1.8 eVのノッチが形成される。よって、電流はp型半導体層21からn型半導体層22には流れ易いが、n型半導体層22からp型半導体層21には流れにくく、p型半導体層21からn型半導体層22への電子の移動は抑制される。これにより磁石素体10から外部に電子が放出されることが抑制され、磁石素体10の腐食は電子が外部に放出されて酸化されることにより起こるので、磁石素体10の腐食が抑制される。

#### 【0050】



このように本実施の形態によれば、p型半導体層21とn型半導体層22とを磁石素体10の側からこの順に積層して有する保護層20を設けるようにしたので、整流作用により、磁石素体10から電子が放出されることを抑制することができ、耐食性を向上させることができる。また、保護膜20の厚みを薄くすることもでき、高い磁気特性を得ることができる。

#### 【0051】

特に、p型半導体層21およびn型半導体層22を酸化物半導体によりそれぞれ構成するようにすれば、容易かつ安価に良好な薄膜を形成することができ、容易に特性の向上を図ることができる。

#### 【0052】

また、p型半導体層21およびn型半導体層22を非晶質半導体によりそれぞれ構成するようにすれば、粒界のない均質な膜を形成することができ、より高い耐食性を得ることができると共に、保護層20の厚みもより薄くすることができる。

#### 【0053】

更に、保護膜20を化学気相成長法により形成するようにすれば、簡単かつ低コストに本実施の形態に係る希土類磁石を製造することができる。

#### 【実施例】

#### 【0054】

更に、本発明の具体的な実施例について説明する。

#### 【0055】

粉末冶金法によって作成した $14\text{Nd}-1\text{Dy}-7\text{B}-78\text{Fe}$ （数字は原子比）の組成をもつ焼結体を、アルゴン雰囲気中で $600^{\circ}\text{C}$ にて2時間の熱処理を施したのち、 $56\times40\times8$ （mm）の大きさに加工し、さらにバレル研磨処理により面取りを行って磁石素体10を得た。次いで、この磁石素体10を、アルカリ性脱脂液で洗浄した後、硝酸溶液により表面の活性化を行い、良く水洗した。

#### 【0056】

続いて、磁石素体10の表面に、常圧熱CVD法により、厚み $200\text{nm}$ の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ よりなるp型半導体層21と、厚み $200\text{nm}$ の $\text{TiO}_2$ よりなるn型半導体層22とをこの順に積層し、保護膜20を形成した。p型半導体層21を形成する際には、原料にクロムのアルコキシドである $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ を用い、 $150^{\circ}\text{C}$ に加熱した $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ と、 $80^{\circ}\text{C}$ に加熱した水とを、 $200\text{cm}^3/\text{min}$ の窒素ガスをキャリアガスとして、 $430^{\circ}\text{C}$ に加熱した磁石素体10に供給した。n型半導体層22を形成する際には、原料にチタンのアルコキシドである $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ を用い、 $170^{\circ}\text{C}$ に加熱した $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ と、 $80^{\circ}\text{C}$ に加熱した水とを、 $200\text{cm}^3/\text{min}$ の窒素ガスをキャリアガスとして、 $200^{\circ}\text{C}$ に加熱した磁石素体10に供給した。これにより希土類磁石を得た。

#### 【0057】

作製した希土類磁石について、水蒸気雰囲気、 $120^{\circ}\text{C}$ 、 $0.2\times10^6\text{Pa}$ における100時間の加湿高温試験を行い、耐食性を評価した。外観を肉眼で検査したところ、発錆は見られず、十分な耐食性が得られた。すなわち、p型半導体層21とn型半導体層22とを磁石素体10の側から順に積層して設けるようにすれば、 $400\text{nm}$ 程度の薄い膜厚で優れた耐食性を得られることが分かった。

#### 【0058】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は、上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形することができる。例えば、上記実施の形態および実施例では、p型半導体層21およびn型半導体層22を構成する半導体について具体的に例を挙げて説明したが、他のものを用いてもよい。

#### 【0059】

また、上記実施の形態および実施例では、磁石素体10と、保護膜20とを備える場合について説明したが、これら以外の他の構成要素を更に有していてもよい。例えば、磁石

10

20

30

40

50

素体 10 と保護膜 20 との間、または保護膜 20 の上に他の膜を有していてもよい。

【0060】

更に、上記実施の形態および実施例では、保護膜 20 が p 型半導体層 21 と n 型半導体層 22 とを順に有する場合について説明したが、これら以外の他の構成要素を更に有していてもよい。

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明による希土類磁石は、電気自動車用モーター、ハイブリッド自動車用モーター、ロボット用モーター、ハードディスクボイスコイル用モーター、光ピックアップ用モーター、あるいはスピンドルモーターなどに好適に用いることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0062】

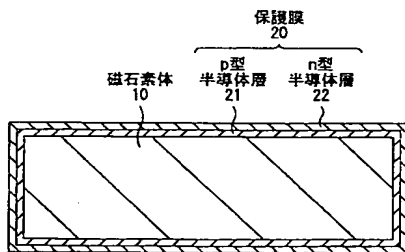
【図 1】 本発明の一実施の形態に係る希土類磁石の構成を表す断面図である。

【符号の説明】

【0063】

10 … 磁石素体、20 … 保護膜、21 … p 型半導体層、22 … n 型半導体層。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 森 匡見

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 三輪 将史

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

審査官 山田 正文

(56)参考文献 特開2001-076915 (JP, A)

特公平02-037081 (JP, B2)

特開昭61-166116 (JP, A)

特開2001-076914 (JP, A)

特開昭63-301506 (JP, A)

特開2000-232011 (JP, A)

特開2005-210094 (JP, A)

特開2006-245064 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01F 41/02

H01F 1/08

H01F 7/02

C22C 38/00

B22F